

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PCT/K 9/00811

RO/KR 12. 01. 2000

EJU

09/786d/2

|                   |
|-------------------|
| REC'D 02 FEB 2000 |
| WIE PCT           |

대한민국 특허

KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE

#3

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 1999년 제 26358 호  
Application Number

출원년월일 : 1999년 07월 01일  
Date of Application

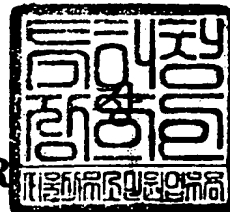
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사 외 1명  
Applicant(s)



2000 년 01 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



|            |                                |
|------------|--------------------------------|
| 【서류명】      | 특허출원서                          |
| 【권리구분】     | 특허                             |
| 【수신처】      | 특허청장                           |
| 【제출일자】     | 1999.07.01                     |
| 【발명의 명칭】   | 전지용 비수전해액                      |
| 【발명의 영문명칭】 | NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY |
| 【출원인】      |                                |
| 【명칭】       | 삼성종합화학 주식회사                    |
| 【출원인코드】    | 1-1998-001808-7                |
| 【출원인】      |                                |
| 【명칭】       | 삼성전관 주식회사                      |
| 【출원인코드】    | 1-1998-001805-8                |
| 【대리인】      |                                |
| 【성명】       | 김 학 제                          |
| 【대리인코드】    | 9-1998-000041-0                |
| 【대리인】      |                                |
| 【성명】       | 문 혜 정                          |
| 【대리인코드】    | 9-1998-000192-1                |
| 【발명자】      |                                |
| 【성명의 국문표기】 | 김 종 섭                          |
| 【성명의 영문표기】 | KIM, JONG SEOB                 |
| 【주민등록번호】   | 610203-1822423                 |
| 【우편번호】     | 305-390                        |
| 【주소】       | 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 1208호 |
| 【국적】       | KR                             |
| 【발명자】      |                                |
| 【성명의 국문표기】 | 김 영 규                          |
| 【성명의 영문표기】 | KIM, YOUNG GYU                 |
| 【주민등록번호】   | 640416-1797813                 |
| 【우편번호】     | 305-390                        |
| 【주소】       | 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 1006호 |
| 【국적】       | KR                             |

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

【성명의 영문표기】

【주민등록번호】

【우편번호】

【주소】

【국적】

장 두 원

CHANG, TU WON

550331-1036114

305-390

대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103동 1103호

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

【성명의 영문표기】

【주민등록번호】

【우편번호】

【주소】

【국적】

김 광 식

KIM, KWANG SIK

610921-1024910

330-170

충청남도 천안시 성정동 활림 1차아파트 1503호

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

【성명의 영문표기】

【주민등록번호】

【우편번호】

【주소】

【국적】

김 진 성

KIM, JIN SUNG

730128-1010917

131-202

서울특별시 종랑구 면목2동 140-3

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

【성명의 영문표기】

【주민등록번호】

【우편번호】

【주소】

【국적】

안 기 훈

AHN, KY HOON

521205-1037710

158-076

서울특별시 양천구 신정6동 목동아파트 1312동 1304호

KR

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대  
리인 김 학

제 (인) 대리인

문 혜 정 (인)

**【수수료】**

【기본출원료】 18 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 29,000 원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통 2. 위임장\_2통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 유기용매가 플루오로벤젠 또는 그 유도체에서 1종 이상, 탄산에스테르 화합물에서 1종 이상 각각 선택하여, 50 : 50 ~ 5 : 95의 부피%로 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액에 관한 것으로, 본 발명에 따른 리튬 전지용 비수전해액은 종래의 디메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 탄산에스테르계 용매만을 사용한 비수전해액에 비해 저온성능, 수명, 고온 방전용량이 우수하다.

**【색인어】**

리튬 2차 전지, 비수전해액, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 탄산에스테르

**【명세서】****【발명의 명칭】**

전지용 비수전해액{NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY}

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 리튬 2차 전지 등에 사용되는 전지용 비수전해액에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기용매 및 리튬염을 주성분으로 하는 리튬 전지용 비수전해액에 있어서, 유기용매 성분으로서 플루오로벤젠 또는 그 유도체 중에서 선택된 1종 이상과 탄산에스테르 화합물이 50 : 50 ~ 5 : 95의 부피%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액에 관한 것이다.
- <2> 종래 노트북 컴퓨터, 캠코더, 휴대폰등에 사용되는 소형화 슬림화된 리튬 2차 전지의 구성은 리튬 금속 혼합 산화물을 양극 활물질로 하고, 탄소 재료 또는 금속 리튬등을 음극으로 하며, 유기용매에 리튬염을 적당량 용해시킨 것을 전해액으로 하여 구성되어 있다.
- <3> 이러한 리튬 2차 전지에 사용되는 유기용매로는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC)등으로부터 2종 이상이 사용되고, 용질로는  $\text{LiPF}_6$  등의 리튬염을 사용하고 있다.

<4> 그러나, 최근 전지의 성능 향상을 위하여 통상의 전해액 용매인 탄산에스테르계 화합물을 적절히 선정하거나 용매간의 혼합비를 조절하는 방법 또는 소량의 특정 첨가제를 부가하는 방법에 대한 개발이 진행중이고, 더 나아가 탄산에스테르계 용매 이외에 기타 용매를 사용하여 전해액의 성능을 향상시키기 위한 신규 용매 발굴에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

<5> 그 예로, 일본 특개평 8-287950호에서는 불소가 치환된 환상 카보네이트 화합물과 카보네이트 화합물을 각각 30 : 70부피%로 혼합한 용매를 사용하여 전지의 저온 성능을 향상시키는 방법을 제시하였고, 동 8-96850호에서는 20~60%의 비닐렌카보네이트와 선형 카보네이트 화합물을 혼합한 용매를 사용하여 전지의 수명성능 및 에너지 밀도를 향상시키는 방법을 제시하였고, 동 7-326358호에서는 부틸렌카보네이트와 선형 카보네이트를 혼합한 용매를 사용하여 전지의 수명성능을 향상시키는 방법을 제시하였다. 또한, 미국 특허 5,192,629호에서는 디메틸카보네이트와 에틸렌카보네이트를 95/5~20/80중량%로 혼합한 용매를 사용할 경우에 4.5V 이상의 과충전시에도 산화에 의한 전해액의 분해를 억제함으로써 전지의 수명 성능을 개선시키는 방법을 제시하였다.

<6> 그러나, 용매로 사용되는 탄산에스테르계 화합물에서 선택되어지는 용매의 종류와 용매간의 상호 혼합비에 따라서 전지 성능에 큰 차이를 나타내므로 적절한

용매 선택과 혼합비의 발굴은 용이하지 않고, 비닐렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 물질들은 고가로서 경제성이 떨어지는 문제점도 있었다. 또한 전지 성능 향상을 위하여 특정 화합물을 전해액에 첨가하는 경우에도 대부분 전지 성능 중 일부 항목의 성능 향상은 기대할 수 있으나, 다른 항목의 성능을 오히려 감소시키게 되는 등의 문제를 발생시키는 경우가 많았다. 디메틸카보네이트와 에틸렌카보네이트로 조성된 전해액의 예를 들면 수명 성능같은 일부 항목의 성능을 향상시킬 수 있으나 저온성능 등의 다른 항목의 성능은 오히려 감소시키는 문제점이 있었다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <7> 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 리튬 2차 전지의 저온 성능, 고온 저장성, 초기용량 및 충방전 수명특성을 더욱 향상시킬 수 있는 신규한 리튬 전지용 비수전해액을 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 이러한 목적은 플루오로벤젠류 화합물과 탄산에스테르를 혼합하여 용매로써 사용한 리튬 전지용 비수전해액에 의해 달성될 수 있다.

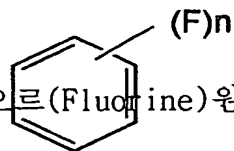
#### 【발명의 구성 및 작용】

- <9> 즉, 본 발명은 유기용매 및 리튬염을 주성분으로 하는 리튬 전지용 비수전해액에 있어서, 유기용매가 하기 화학식 1의 플루오로벤젠 또는 그 유도체에서 1종 이상, 하기 화학식 2 및 3의 탄산에스테르 화합물에서 1종 이상 각각 선택하여, 50 : 50 ~ 5 : 95의 부피%로 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액에 관한 것



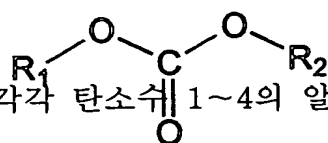
이다.

<10>      【화학식 1】



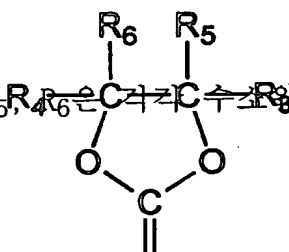
<11>      단, F는 플루오르(Fluorine)원소이고, n은 1~6의 정수이다.

<12>      【화학식 2】



<13>      단, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 각각 탄소수 1~4의 알킬기이다.

<14>      【화학식 3】



<15>      단, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>는 각각 탄소수 1~4의 알킬기이다.

<16>      이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<17>      본 발명에서 유기용매의 구성 성분으로서 특징적으로 사용되는 상기 화학식 1의 화

합물의 예를 들면 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 트리플루오로벤젠, 테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠이 있으며, 이들 중 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 화합물을 전해액의 유기 용매로 사용할 경우 리튬 이온을 적절하게 배위하여 저온에서 높은 전도도를 나타냄으로써 전지의 저온 특성을 향상시키고, 용매의 고유 특성인 LSV(Linear sweep voltametry)가 4.5V 이상으로, 충전시 양극에서의 전해액 분해 반응에 대한 저항성을 갖게 함으로써 전지의 수명성능을 향상시킨다.

<18>      본 발명에서는 또한 탄산에스테르 화합물을 유기용매의 1성분으로 사용하는데, 에

틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트 화합물 (Cyclic carbonate)과 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸 프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트 등의 선형 카보네이트 화합물(Chain carbonate)에서 1종 이상을 선정하여 혼합하여 사용한다.

<19> 본 발명에서는 상기 화학식 1의 화합물에서 선택한 1종 이상, 상기 화학식 2 및 3의 화합물에서 1종 이상을 각각 50 : 50 ~ 5 : 95의 부피%로 혼합하여 유기용매로써 사용한다. 화학식 1의 플루오로벤젠계 화합물들을 50부피%를 초과하여 사용하면 저온에서 용매 상호간의 충분리 및 리튬염의 고체화를 발생시켜 전지의 저온 성능 및 충방전 수명 특성을 감소시키고, 5% 미만으로 사용하면 전지의 성능 변화가 미미하게 된다.

<20> 본 발명에서 유기용매에 첨가되는 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  중에서 1종 또는 2종 이상 선택하여 사용할 수 있고, 이때 염의 사용농도는 바람직하게 0.7 내지 2.0몰 범위이다. 염의 농도가 0.7몰 미만이면 전해액의 전도도가 낮아짐으로써 전해액 성능이 떨어지고, 2.0몰을 초과하는 경우에는 저온에서의 점도 증가에 기인한 리튬 이온의 이동성이 감소하여 저온 성능이 떨어지는 문제점이 있어 좋지 않다.

<21> 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하고자 하나 본 발명이 하기 실시예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

#### <22> 실시예 1

<23> 에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 플루오로벤젠(FB)을 1 : 1 : 1의

비율로 혼합한 용매에 용질로서  $\text{LiPF}_6$ 를 1몰 용해시킨 것을 전해액으로 하여 18650 원통형 전지를 제조한 후 초기 1사이클 방전량/충전량(%),  $-20^\circ\text{C}$  저온 방전 용량(%) 및 수명 성능을 평가하여 표 1에 나타내었다. 전지 음극의 활물질로는 흑연을, 결합제로는 불화비닐리덴수지(Polyvinylidenefluoride, PVDF)를 사용하였고, 양극의 활물질로는  $\text{LiCoO}_2$ 를, 결합제로는 PVDF를 사용하였으며, 도전체는 아세틸렌블랙을 사용하였다.

<24>      실시예 2

<25>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 플루오로벤젠(FB)을 4:4:1의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<26>      실시예 3

<27>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 플루오로벤젠(FB)을 2:2:1의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<28>      실시예 4

<29>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 플루오로벤젠(FB)을 2:1:2의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<30>     실시예 5

<31>     에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 플루오로벤젠(FB)을 2:1:3의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<32>     실시예 6

<33>     에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 디에틸카보네이트(DEC)와 플루오로벤젠(FB)을 3:3:1:1의 비율로 혼합하고, 고온 저장(60℃)후 방전 용량(%)시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<34>     실시예 7

<35>     에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 디에틸카보네이트(DEC)와 1,2-디플루오로벤젠(1,2-DFB)을 3:3:1:1의 비율로 혼합하고, 고온 저장(60℃)후 방전 용량(%) 시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<36>     실시예 8

<37>     에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 디에틸카보네이트(DEC)와 1,3-디플루오로벤젠(1,3-DFB)을 3:3:1:1의 비율로 혼합하고, 고온 저장(60℃)후 방전 용량(%)

시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<38>      실시예 9

<39>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 디에틸카보네이트(DEC)와 1,4-디플루오로벤젠(1,4-DFB)을 3:3:1:1의 비율로 혼합하고, 고온 저장(60℃)후 방전 용량(%) 시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<40>      실시예 10

<41>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 디에틸카보네이트(DEC)와 1,2,4-트리플루오로벤젠(1,2,4-TFB)을 3:3:1:1의 비율로 혼합하고, 고온 저장(60℃)후 방전 용량(%) 시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<42>      실시예 11

<43>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 프로필렌카보네이트(PC)와 플루오로벤젠(FB)을 4:4:0.5:1.5의 비율로 혼합하고, 표준용량(%) 시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<44>      실시예 12

<45>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 프로필렌카보네이트(PC)와 플루오로벤젠(FB)을 4:3.5:1:1.5의 비율로 혼합하고, 표준용량(%)시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<46>      실시예 13

<47>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 프로필렌카보네이트(PC)와 플루오로벤젠(FB)을 3.5:4:0.5:2.0의 비율로 혼합하고, 표준용량(%)시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<48>      실시예 14

<49>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 프로필렌카보네이트(PC)와 플루오로벤젠(FB)을 3.5:3.5:1:2의 비율로 혼합하고, 표준용량(%)시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<50>      실시예 15

<51>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 프로필렌카보네이트(PC)와 플루오로벤젠(FB)을 3:2.5:0.5:4의 비율로 혼합하고, 표준용량(%)시험을 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<52>      비교예 1

<53>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)를 1:1의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<54>      비교예 2

<55>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)를 1:1의 비율로 혼합하고, 고온 저장(60℃)후 방전용량을 시험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<56>      비교예 3

<57>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 3:3:1의 비율로 혼합하고, 고온 저장(60℃)후 방전용량을 시험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<58>      비교예 4

<59>      에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 프로필렌카보네이트(PC)를 4.5:4.5:1의 비율로 혼합하고, 표준용량을 시험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<60>      비교예 5

<61> 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)와 프로필렌카보네이트(PC)를 4.5:4.5:1의 비율로 혼합하고, 표준용량을 시험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<62> 비교예 6

<63> 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)와 프로필렌카보네이트(PC)를 4.5:4.5:1의 비율로 혼합하고, 표준용량을 시험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<64> 비교예 7

<65> 에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC)와 디에틸카보네이트(DEC)와  $\alpha\alpha\alpha$ -트리플루오로톨루엔(TFT)를 3:3:1:1의 비율로 혼합하고, 표준용량을 시험한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시한 후 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<66> **【표 1】**

|       | 혼합비                 | 초기 1사이클 후<br>방전량/충전량(%) | 공칭용량 대비<br>-20℃ 방전용량<br>(%) | 공칭용량 대비<br>150사이클 후<br>방전용량 |
|-------|---------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 실시예 1 | EC:DMC:FB=1:1:1     | 93.8%                   | 83.4%                       | 85.5%                       |
| 실시예 2 | EC:DMC:FB=4:4:1     | 93.4%                   | 74.3%                       | 84.3%                       |
| 실시예 3 | EC:DMC:FB=2:2:1     | 93.6%                   | 82.6%                       | 85.2%                       |
| 실시예 4 | EC:DMC:FB=2:1:2     | 93.9%                   | 75.5%                       | 83.0%                       |
| 실시예 5 | EC:DMC:FB=1.5:1.5:3 | 94.1%                   | 60.8%                       | 81.3%                       |
| 비교예 1 | EC:DMC=1:1          | 93.4%                   | 23.7%                       | 84.3%                       |



&lt;67&gt; 【표 2】

|        | 혼합비                              | 고온 60℃저장 후<br>방전용량(%) | 공칭용량 대비 -20℃<br>방전용량(%) | 공칭용량 대비<br>300사이클 후 방<br>전용량(%) |
|--------|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 실시예 6  | EC:DMC:DEC:FB=<br>3:3:1:1        | 89.2%                 | 84.5%                   | 84.2%                           |
| 실시예 7  | EC:DMC:DEC:1,2-DFB=3:<br>3:1:1   | 89.0%                 | 84.1%                   | 81.0%                           |
| 실시예 8  | EC:DMC:DEC:1,3-DFB=3:<br>3:1:1   | 89.2%                 | 83.5%                   | 78.5%                           |
| 실시예 9  | EC:DMC:DEC:1,4DFB=3:3<br>:1:1    | 89.2%                 | 84.2%                   | 80.3%                           |
| 실시예 10 | EC:DMC:DEC:1,2,4-TFB=<br>3:3:1:1 | 88.3%                 | 81.3%                   | 77.5%                           |
| 비교예 2  | EC:DMC=1:1                       | 87.5%                 | 28.7%                   | 81.5%                           |
| 비교예 3  | EC:DMC:DEC=3:3:1                 | 85.5%                 | 83.1%                   | 76.1%                           |

&lt;68&gt; 【표 3】

|        | 혼합비                          | 공칭용량 대비<br>표준용량(%) | 공칭용량 대비<br>-20℃ 방전용량<br>(%) | 공칭용량 대비<br>300사이클 후 방<br>전용량(%) |
|--------|------------------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 실시예 11 | EC:DMC:PC:FB=<br>4:4:0.5:1.5 | 100.5%             | 84.3%                       | 84.5%                           |
| 실시예 12 | EC:DMC:PC:FB=<br>4:3.5:1:1.5 | 99.6%              | 80.9%                       | 85.5%                           |
| 실시예 13 | EC:DMC:PC:FB=<br>3.5:4:0.5:2 | 100.7%             | 85%                         | 88.0%                           |
| 실시예 14 | EC:DMC:PC:FB=<br>3.5:3.5:1:2 | 100.1%             | 82.2%                       | 87.8%                           |
| 실시예 15 | EC:DMC:PC:FB=<br>3:2.5:0.5:4 | 100.5%             | 85.5%                       | 81%                             |
| 비교예 4  | EC:DMC:PC=<br>4.5:4.5:1      | 97.5%              | 65.1%                       | 80.5%                           |
| 비교예 5  | EC:DEC:PC=<br>4.5:4.5:1      | 95.3%              | 47.3%                       | 72.1%                           |
| 비교예 6  | EC:EMC:PC=<br>4.5:4.5:1      | 96.5%              | 67.4%                       | 74.0%                           |
| 비교예 7  | EC:DMC:PC:TFT=<br>3:3:1:1    | 95.5%              | 75.4%                       | 35%<br>(200사이클 후)               |

<69>      물성평가방법

- <70>      \*저온 방전효율 시험 : 전지를 0.2℃에서 4.1V까지 충전시켜 -20℃에서 16시간 방치 후 0.2℃에서 2.75V까지 방전시킬 경우의 용량감소를 측정하였다.
- <71>      \*충방전 수명 시험 : 전지를 1C에서 4.1V까지 충전시킨 후 1C에서 2.75V까지 방전시키는 것을 1사이클로하여 150~300 사이클 실시하면서 전지의 표준용량을 매사이클마다 측정하였다 (25℃의 항온화)
- <72>      \*고온 저장 성능시험 : 0.5C에서 4.1V까지 충전 후 60℃ 30일 방치 후 0.2C에서 2.75V까지 방전시킬 경우의 용량감소를 측정하였다.
- <73>      \*표준용량 : 0.5C에서 4.1V까지 충전 후 1C에서 2.75V까지 방전시킬 경우의 용량감소를 나타낸다.

## 【발명의 효과】

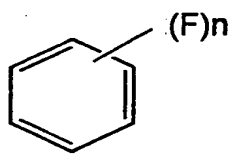
- <74>      본 발명에 따른 리튬 전지용 비수전해액은 종래의 디메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 탄산에스테르계 용매만을 사용한 비수전해액에 비해 저온성능, 수명, 고온 방전용량이 우수하다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

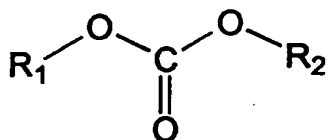
유기용매 및 리튬염을 주성분으로 하는 리튬 전지용 비수전해액에 있어서, 유기용매가 하기 화학식 1의 플루오로벤젠 또는 그 유도체에서 1종 이상(I 성분), 하기 화학식 2 및 3의 탄산에스테르 화합물에서 1종 이상(II 성분) 선택되고, I 성분과 II 성분이 50 : 50 ~ 5 : 95의 부피%로 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액

## [ 화학식 1 ]



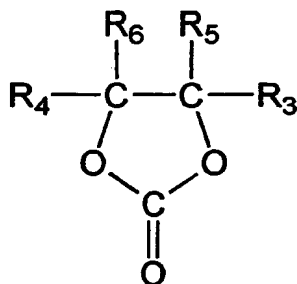
단, F는 플루오르(Fluorine)원소이고, n은 1~6의 정수이다.

## [ 화학식 2 ]



단, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 각각 탄소수 1~4의 알킬기이다.

## [ 화학식 3 ]



단,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ 은 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이다.

#### 【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물로서 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액.

#### 【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이고, 그 첨가량이 0.7 내지 2.0몰인 것을 특징으로 하는 전지용 비수전해액.

#### 【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 탄산에스테르 화합물이 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트 및 에틸프로필카보네이트로 구성된 군으로부터

터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액.

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서, 상기 유기용매에서 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물이 2/1~1/10의 부피비로 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액.

**【청구항 6】**

제 1항에 있어서, 상기 유기용매에서 화학식 1의 화합물과 화학식 3의 화합물이 2/1~1/10의 부피비로 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 비수전해액.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**